

**CONTINUOUS PRODUCTION OF PROPYLENE-BASED POLYMER**

Patent Number: JP10168115  
Publication date: 1998-06-23  
Inventor(s): TANAKA EIJI;; SHIMIZU  
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP  
Requested Patent: ☐ JP10168115  
Application: JP19960335715 19961216  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F4/658; C08F10/06  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for continuously producing a propylene-based polymer at low cost and in high productivity, capable of producing a propylene homopolymer and/or a propylene-based random copolymer in excellent catalyst efficiency in a single polymerization vessel.

**SOLUTION:** This process comprises polymerizing  $\alpha$ -olefins comprising liquid propylene as the main component in the presence of hydrogen and a stereoregular polymerization catalyst consisting of a solid catalyst component comprising magnesium, titanium, a halogen and an electron-donating compound, an organoaluminum compound and optionally an electron-donating compound in a single polymerization vessel under the following conditions: (1) When the particle size distribution of the solid catalyst component is approximated by Rosin-Rammler distribution,  $n$  of the  $n$  term indicating particle size distribution is  $\geq 5$ . (2) The polymer slurry discharged from the polymerization vessel is classified into a slurry mainly containing larger particles and a slurry mainly containing smaller particles by use of a classification system provided with a precipitation/liquid power classifier, and the slurry mainly containing larger particles is sent to the subsequent step of degassing, while the slurry mainly containing smaller particles is recycled to the starting polymerization vessel.

Data supplied from the esp@cenet database. - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168115

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 F 4/658  
10/06

識別記号

F I

C 0 8 F 4/658  
10/06

(21) 出願番号

(22) 出願日

請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

05968

化学株式会社

千代田区丸の内二丁目5番2号

株式会社

数市潮通三丁目10番地 三菱化学  
水島事業所内

市潮通三丁目10番地 三菱化学  
水島事業所内

川 暁司

(54) 【発明の名称】 プロピレンの連続製造法

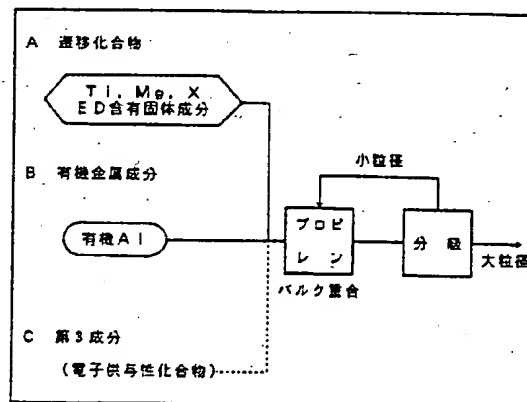
(57) 【要約】

【課題】 プロピレン単独重合体、および／またはプロピレン系ランダム共重合体を優れた触媒効率でかつ単独の重合槽で重合可能で、低コスト高生産性のプロピレン系重合体の連続製造方法。

【解決手段】 マグネシウム、チタン、ハロゲン、ならびに電子供与性化合物を含む固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物、および必要に応じて電子供与性化合物からなる立体規則性触媒の存在下、液体プロピレンを主成分とする $\alpha$ -オレフィンを、水素の存在下に、下記条件によって単独の重合槽で重合する。

(1) 固体触媒成分の粒径分布を Rosin-Rammler 分布で近似した際に、粒径分布を表す  $n$  項が、 $n \geq 5$  であること。

(2) 重合槽から抜き出した重合体スラリーを、沈降液力分級器を有する分級システムを用いて、大粒径粒子を多く含むスラリーと小粒径粒子を多く含むスラリーとに分級し、大粒径粒子を多く含むスラリーを次工程の脱ガス工程に送り、小粒径粒子を多く含むスラリーを、元の重合槽に戻すこと。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム、チタン、ハロゲン、ならびに電子供与性化合物を含む固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物、および必要に応じて電子供与性化合物からなる立体規則性触媒の存在下、液体プロピレンを主成分とする $\alpha$ -オレフィンと、水素の存在下に、下記条件によって単独の重合槽で重合することを特徴とするプロピレン系重合体の連続製造方法。

(1) 固体触媒成分の粒径分布をRosin-Rammler分布で近似した際に、粒径分布を表す $n$ 項が、 $n \geq 5$ であること。

(2) 重合槽から抜き出した重合体スラリーを、沈降液力分級器を有する分級システムを用いて、大粒径粒子を多く含むスラリーと小粒径粒子を多く含むスラリーとに分級し、大粒径粒子を多く含むスラリーを次工程の脱ガス工程に送り、小粒径粒子を多く含むスラリーを、元の重合槽に戻すこと。

【請求項2】 分級を行うに際し、重合槽から抜き出した重合体スラリーを、まず沈降液力分級器に供給し、液力分級器内で、該重合体スラリーと液体プロピレンを主とする向流液とを向流接触させ、大粒径粒子を多く含むスラリーと小粒径粒子を多く含むスラリーとに分級し、大粒径粒子を多く含むスラリーを次工程の脱ガス工程に送り、小粒径粒子を多く含むスラリーを濃縮器に供給して、高濃度スラリーと低濃度スラリーを取り出し、高濃度スラリーは、元の重合槽に戻し、低濃度スラリーは、向流液として使用することを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系重合体の連続製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレン系重合体の連続製造方法に関する。更に詳しくは、高い触媒効率でプロピレン単独重合体、および/またはプロピレン系ランダム共重合体を連続的に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 プロピレン単独重合体およびプロピレン系ランダム共重合体は、コストパフォーマンスに優れていることから、近年その需要が拡大している。このため、これらのプロピレン系重合体を効率的に生産する手段が求められている。プロピレン系重合体は、一般に、チーグラナーナック触媒と呼ばれる触媒を用いて製造される。このチーグラナーナック触媒としては、三塩化チタンと有機アルミニウム化合物からなる触媒や、マグネシウム化合物に担持した固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる触媒が、広く用いられている。また、触媒の立体規則性向上を目的として、これらの触媒に、電子供与体と呼ばれるルイス塩基を添加する手法も広く用いられている。

【0003】 重合の形式としては、ノルマルヘキサンやノルマルヘプタンのような不活性溶媒を媒体とするスラ

リー重合、液状プロピレンを媒体とするバルク重合、ガス状のプロピレンのもとで重合を行う気相重合が知られている。これらのうち、バルク重合は、モノマー温度が高いため、単位触媒重量あたりのプロピレン系重合体の収量が多いという利点がある。

【0004】 重合の形式を別の観点から分類すると、回分式重合と連続重合に分けることができる。近年においては、工業的に有利な連続重合が用いられることが多い。しかしながら、連続重合においては、滞留時間分布が必然的に生じる。このため、供給した触媒の一部は、十分な滞留時間をとれないうちに、重合槽から抜き出されることになる(これをショートパスと称する)。こうしたショートパスが生じると、単位触媒重量あたりの製品収量が低下するため、触媒コストが上昇し好ましくない。こうした観点から、ショートパスを抑制する技術が重要となる。

【0005】 ショートパスを抑制する技術として従来知られているのは、複数の重合槽を直列に接続して重合を行う方法である。例えば、特公昭49-12589号においては、複数の重合槽を直列に接続する方法が開示されている。しかしながら、こうした多槽プロセスは、建設コストのうえで不利である。

【0006】 また、ショートパスを抑制する別の方法として、分級システムを使用する方法が知られている。例えば、特開昭55-116716号において、サイクロンを用いた分級システムにより、重合槽のポリプロピレン粒子を濃縮・分級し、成長不十分な小粒径粒子を、再びもとの重合槽に戻す方法が開示されている。同様に、特開平7-286004号においても、サイクロンを用いた分級システムにより、成長不十分な小粒径粒子を再びもとの重合槽に戻しつつ、オレフィン重合体を連続的に製造する手法が提案されている。

【0007】 しかしながら、これらの手法は、小粒径粒子、とりわけ、 $74\mu$ 未満の微粉の分離が不十分であり、ショートパス抑制効果が低いこと、第2には、分級効率を上げるためにリサイクル率を上げると、生産性が著しく低下するという欠点がある。このように、従来技術においては、バルク重合槽によるプロピレン系重合体の連続的製造に関して、低コストで高いショートパス抑制効果を得るという点において不十分なものであった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、プロピレン単独重合体、および/またはプロピレン系ランダム共重合体を優れた触媒効率でかつ単独の重合槽で重合可能で、低コスト高生産性のプロピレン系重合体の連続製造方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、シャープな粒径分布を有するマグネシウム化合物担持型の高活性触

媒を用いたうえで、沈降液力分級器を有する分級システムを用いると、触媒のショート・パスを効果的に抑制することが可能であることを見出した。しかも、重合槽は単独の重合槽で十分であり、その結果、プロピレン単独重合体ならびにプロピレン系ランダム共重合体を、高い生産性で、かつ低コストで製造できることを見出した。本発明は、この発見にもとづくものである。

【0010】本発明は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、ならびに電子供与性化合物を含む固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物、および必要に応じて電子供与性化合物からなる立体規則性触媒の存在下、液体プロピレンを主成分とする $\alpha$ -オレフィン、水素の存在下に、下記条件によって単独の重合槽で重合することを特徴とするプロピレン系重合体の連続製造方法を提供するものである。

【0011】(1) 固体触媒成分の粒径分布をRosin-Rammler分布で近似した際に、粒径分布を表す $n$ 項が、 $n \geq 5$ であること。

(2) 重合槽から抜き出した重合体スラリーを、沈降液力分級器を有する分級システムを用いて、大粒径粒子を多く含むスラリーと小粒径粒子を多く含むスラリーとに分級し、大粒径粒子を多く含むスラリーを次工程の脱ガス工程に送り、小粒径粒子を多く含むスラリーを、元の重合槽に戻すこと。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明によるプロピレン単独重合体ならびにプロピレン系ランダム共重合体の製造法は、基本的には、プロピレンを主成分とする $\alpha$ -オレフィン重合体を生成させる工程からなるものであって、固体触媒成分の粒径分布に関する要件(要件(1))、および、重合体の分級に関する要件(要件(2))の同時充足を要件とするものである。

【0013】この要件(1)は、固体触媒成分の粒径分布がシャープであること、すなわち、基準粒径から見て、過小または過大(特に前者)粒径のものが含まれていないことを示すものである。一方、要件(2)は、主として、ショートパスの抑制に関する要件である。通常、連続重合法においては、重合体の重合工程での滞留時間と重合体の粒径との間には、ある一定の関係が成立し、一般に滞留時間の長い重合体の粒径は大きく、滞留時間の短い重合体の粒径は小さい。このため、分級システムを使用すれば、粒径の小さい滞留時間の短い重合体は元の重合槽に戻されるので、ショートパスが抑制されることになる。

【0014】生成重合体の粒径は、使用する固体触媒成分の粒径にも影響を受けることがあるが、本発明では要件(1)によって固体触媒成分の粒径分布が所定の範囲に制御されているので、バレル重合槽での生成重合体の粒子径と重合体の滞留時間との関連性が、充分高く保持されている。

【0015】(プロピレン系重合体)プロピレン重合槽における重合工程では、プロピレンを主成分とする重合が行われる。すなわち、プロピレン単独重合、またはプロピレンと少量の $\alpha$ -オレフィン(エチレンを包含する)との共重合が行われる。このように一定濃度の $\alpha$ -オレフィンをプロピレンに添加してプロピレンの共重合を行った場合、 $\alpha$ -オレフィンは、ポリマーの主鎖にランダムに入る。このため、このような共重合体は、一般にランダム共重合体と呼ばれる。共重合を行う場合の $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2~18のもの、特に2~8のもの、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどを挙げることができる。これらのうち、エチレン、および1-ブテンが好ましい。

【0016】また、 $\alpha$ -オレフィンの添加は間歇的であってもよい。一般に、この $\alpha$ -オレフィンの共重合量を増やすと、共重合体の透明性や耐白化性などの改良効果が増大するが、多すぎると成形体の剛性や耐熱性が損なわれるため、通常は、プロピレン重合体における重合量にしろ $\alpha$ -オレフィンの重合量は、5重量%以下、好ましくは、3重量%以下とするのが普通である。

【0017】(立体規則性触媒)本発明での立体規則性触媒は、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物、および必要に応じて電子供与性化合物からなるものである。ここで、「からなる」とは、上記主成分以外に目的の各種成分が含まれてなるものをも包含するものである。

【0018】本発明での立体規則性触媒は、その固体触媒成分が粒径分布に関する所定の要件(要件(1))を満たしているという点を除いては、従来のこの種の立体規則性触媒と本質的に異なる。固体触媒成分と有機Al化合物、および必要に応じて電気供与性化合物からなる立体規則性触媒は公知(例えば、特開昭56-811号、特開昭58-83006号、特開平4-218507号、特開平6-25338号、特開昭57-63311号、特開昭61-213208号、特開昭62-187706号、特開平5-331233号、特開平5-331234号、特開昭63-289004号、特開平1-319508号、特開昭52-98706号、特開平1-54007号、および、特開平3-72503号参照)であるので、本発明では、このような立体規則性触媒の中から前記要件(1)を満たすものを選択して、あるいは要件(1)を満たすような処理に付した後に使用することができる。

【0019】本発明によるこの要件(1)の詳細およびこの要件を満たす好ましい固体触媒成分(A)の詳細は、後記する通りである。この重合工程における重合は、重合槽に立体規則性触媒、あるいはこれを構成する各種成分、例えば、固体触媒成分、共触媒、必要に応じて電子供与性化合物、あるいはこれらの接触物、および

モノマー、すなわちプロピレン、場合によりさらに、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン、および水素を連続的に供給することによって行われる。

#### 【0020】固体触媒成分

本発明で使用する固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、ならびに電子供与性化合物を含むものである。固体触媒成分中のマグネシウムは、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、ヘキソキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのような、アルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；メトキシマグネシウム、エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、 $n$ -ブトキシマグネシウム、 $n$ -オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、メチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などから得ることができる。なお、これらのマグネシウム化合物は、単独で用いても良いし、混合物を用いても良い。

【0021】固体触媒成分中のチタンは、通常 $Ti(OR)_gX_{4-g}$  ( $R$ は炭化水素基、 $X$ はハロゲン、 $g$ は、 $0 \leq g \leq 4$ なる数を示す)で示される4価のチタン化合物、具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OCH_3)_3Br$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Br$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_3Br$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OCH_3)_2Br_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Br_2$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OCH_3)_3Br$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Br$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_3Br$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタン；あるいはこれらの混合物、あるいは、これらとアルミニウム化合物、ケイ素化

合物、硫黄化合物、他の金属化合物、ハロゲン化水素、ハロゲン等との混合物によって、ハロゲンは、上記の一般式 $Ti(OR)_gX_{4-g}$  ( $R$ は炭化水素基、 $X$ はハロゲン、 $g$ は、 $0 \leq g \leq 4$ なる数を示す)で示される4価のチタン化合物や、ハロゲン化水素、ハロゲン等によって導入することが普通である。

【0022】固体触媒成分中の電子供与性化合物は、この種の固体触媒成分の製造に用いられる通常公知の化合物を使用することができる。一般的には、含酸素化合物、および(または)含窒素化合物が好ましい。含酸素化合物としては、一般に、エーテル類、ケトン類、エステル類、アルコキシシラン類を挙げることができる。含窒素化合物としては、アミン類、アミド類、ニトロソ化合物類を挙げることができる。

#### 【0023】有機アルミニウム化合物

立体規則性触媒の共触媒である有機アルミニウム化合物は、合目的な任意のものをを用いることができる。具体的には、(イ)トリアルキルアルミニウム、例えば、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~12のもの、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- $n$ -プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリドデシルアルミニウム、(ロ)ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、具体的には上記のトリアルキルアルミニウムのアルキル基の1個または2個がハロゲン、例えば塩素、臭素等で置換されたもの、例えば、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキアルミニウムクロライド、(ハ)ヒドリド含有有機アルミニウム化合物、具体的には上記のトリアルキルアルミニウムのアルキル基の1個または2個が水素で置換されたもの、例えば、ジエチルアルミニウムヒドリド、(ニ)アルコキシド含有有機アルミニウム化合物、具体的には上記のトリアルキルアルミニウムのアルキル基の1個または2個がアルコキシ基(アリールオキシ基を包含する)、特に炭素数1~8程度のもので置換されたもの、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、(ホ)アルミノキサン(アルモキサンとも言う)、具体的にはアルキル基が炭素数1~12であるアルキルアルミノキサン、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンなどを挙げることができる。また、これらは各群内および(または)各群間で複数用いることもできる。

【0024】有機アルミニウム化合物の使用量について特に制限はないが、通常は、有機アルミニウム化合物中のアルミニウムと、固体触媒成分中のチタンとのモル比が、0.1~10000、好ましくは、10~5000、さらに好ましくは、50~2000となるように使用する。

## 【0025】電子供与性化合物

必要に応じて用いられる電子供与性化合物も、この種の立体規則性触媒において用いられているものを用いることができる。本発明においては、含酸素化合物、および（または）含窒素化合物を好ましいものとして挙げるることができる。含窒素化合物としては、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ピリジン、ピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンのようなアミン類およびその誘導体、また、3級アミン、ピリジン類、キノリン類のN-オキシドのようなニトロソ化合物を挙げる事ができる。

【0026】含酸素化合物としては、一般に、エーテル類、ケトン類、エステル類、アルコキシシラン類を挙げる事ができる。

(イ) エーテル類としては、エーテル酸素と結合する炭化水素残基が合計炭素数2~18程度、好ましくは4~12程度のものであって、エーテル酸素をその内部に有するもの、例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、(ロ) ケトン類としては、ケトンカルボニル基と結合する炭化水素残基が合計炭素数2~18程度、好ましくは4~12程度のもの、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、アセトフェノンなどを、(ハ) エステル類としては、カルボン酸部分がアリールないしアラルキルカルボン酸（アリール基ないしアリール部分はフェニルまたは低級（C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>程度）アルキルおよび（または）低級（C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>程度）アルコキシ置換フェニルが好ましく、アラルキル基のアルキル部分は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>程度が好ましく、カルボキシル基は1~3個程度が好ましい）、または脂肪族カルボン酸（カルボキシル基（1~3個程度）以外の部分が炭素数1~20程度、好ましくは2~12程度のエーテル酸素を含んでも良い脂肪族炭化水素残基であるもの）であり、アルコール部分が炭素数1~8程度、好ましくは1~4程度のもの（上記のカルボン酸の対応ヒドロキシ置換誘導体の分子内エステルを包含する）、例えば、フェニル酢酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、メトキシ安息香酸メチル、メトキシ安息香酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチルセロソルブなどを、(ニ) アルコキシシラン類としては、アルコキシ基（アリールオキシ基を包含するものとし、炭素数1~18程度、なかでも1~4程度が好ましい）を

少なくとも1個持ち、ケイ素原子の残りの原子価がアルキル基、アリール基またはアラルキル基（これらの一般的説明は、前記のそれと同じである）であるもの、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、1-メチルシクロヘキシルトリメトキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、1-メチルシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルメチルジメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、1-メチルシクロヘキシルトリエトキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-ブチルエチルジエトキシシラン、*t*-ブチル-*n*-プロピルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、1-メチルシクロヘキシルメチルジエトキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルメチルジエトキシシランなどを挙げる事ができる。

【0027】これらの化合物のうち、好ましく用いられるのは、ピペリジン類、または、アルコキシシラン類であり、特に好ましくはアルコキシシラン類である。これらの化合物の使用量に制限はないが、通常は、共触媒として使用する有機アルミニウム化合物中のアルミニウムに対するモル比で、0~10、好ましくは、0~2となるように使用する。また、複数の電子供与性化合物を上記の各群内および（または）各群間で選んで用いることができる。

## 【0028】立体規則性触媒の形成

固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、および必要に応じて用いられる電子供与性化合物の各触媒成分は、重合槽中であるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは不存在下で互いに接触し、この接触によって、本発明の立体規則性触媒が形成される。

【0029】各触媒成分は、重合槽に独立に供給しても良いし、任意の各成分を接触させたうえで供給しても良

い。この場合、接触方法は任意である。すなわち各成分を同時に接触させても良いし、任意の各成分を逐次接触させても良い。これらの各成分を重合槽に供給する方法については、特に制限はない。プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トルエン、キシレンなどの不活性化水素溶媒に溶解もしくは懸濁させて供給しても良いし、実質的にこれらの不活性化水素溶媒を使用することなく、直接供給することもできる。

【0030】(プロピレン系重合体製造法の具体的説明) 本発明における重合は、液体プロピレンを媒体とする重合方法が用いられる。プロピレン自身を媒体とする重合方法は、短い滞留時間で高い触媒効率を得られるため、コスト上有利であるばかりでなく、分級システムとして、湿式分級(詳細後記)の採用が可能になるという利点がある。なお、湿式分級は、乾式分級よりも一般に高い分級効率を得られるため、ショート・パスを抑制するうえで有利である。さらに、本発明では、沈降液力分級器による湿式分級を用いるが、分級用の媒体として液体プロピレンが使用できるため、ことさら他の媒体を使用する必要がないという利点もある。さらに、重合体と未反応プロピレンの分離が容易であるという利点もある。

【0031】本発明において、重合温度に特に制限はないが、通常、40～120℃、好ましくは、50～90℃で行われる。圧力にも特に制限はないが、通常1～100atm、好ましくは、5～40atmの圧力で行われる。重合は水素の存在下で行われる。重合槽への水素の供給量に特に制限はなく、所望のメルトフローレート(以下、MFRと称する)を得るために必要な水素を供給することができる。

【0032】本発明で得られるプロピレン系重合体のMFRは、任意に設定できるが、通常は成形性を考慮して、MFR=0.1～3000g/10min、好ましくは、1～300g/10minとなるように重合条件を設定する。プロピレン液相重合槽における平均滞留時間は、0.1～8時間、好ましくは、0.5～5時間、さらに好ましくは、0.7～3.0時間程度になるように設定する。ここで、平均滞留時間は、バルク重合槽における重合体滞留量を、単位時間あたりに液力分級器から抜き出す重合体量で割ったものである。

【0033】なお、製品重合体の平均CEは、あるレベルよりも高い方が好ましい。ここで、CEとは触媒効率を表し、単位固体触媒重量あたりの生成重合体量を意味する。平均CEが低い場合には、触媒コストが上がるばかりでなく、最終的に得られる重合体に含まれる触媒残渣が多くなるため、重合体の熱安定性や耐候性が低下する欠点がある。これを防止するためには、添加剤のフィード量を増やしたり、脱灰処理をしたりする方法が可能であるが、いずれもコストアップ要因であって、好まし

いとは言えない。したがって、上述の平均CEとしては、20000g/g以上が好ましく、さらに好ましくは、30000g/g以上である。

#### 【0034】立体規則性触媒の特性及び調製法

前述したように、本発明による改良の主要構成要件のひとつは、特定の物性的要件を満たす立体規則性触媒の使用である。先述のように、本発明で用いられる固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲン、ならびに電子供与性化合物を含む固体触媒成分である。このような固体触媒成分を用いることによって、高活性を得ることができる。シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、もしくは他の金属酸化物や、複合酸化物などを主成分とする担体に、マグネシウム、チタン、ハロゲン、ならびに電子供与性化合物を担持させて得られた触媒も本発明の定義にしたがう触媒である。

【0035】本発明で用いる固体触媒成分の粒径分布は、前記要件(1)を満たすシャープなものである必要がある。粒径分布を表す指標として、本発明者らは、Rosin-Rammler分布におけるn項を使用した。ここで、Rosin-Rammler分布とは、規格化された重量積分分布 $R_w$ が、次式に従うような分布である。なお、式中でDは粒径を、 $D_{50}$ は、50重量%平均粒径を表す。

【0036】

【数1】

$$R_w = \exp \left[ - \ln 2 \left( \frac{D}{D_{50}} \right)^n \right]$$

【0037】固体触媒成分の粒径は、一般にきわめて小さいため、直接この分布を測定するのは困難である。しかし、チーグラー・ナッタ触媒を用いる重合において、ポリマー粒子の形状が触媒の形状の相似形になるという、いわゆるレプリカ則を利用することにより、以下のような測定法が可能になる。

【0038】すなわち、バッチ重合によってポリプロピレン粒子を得た後、標準ふるいを用いてポリプロピレン粒子の粒径分布を求める。ついで、この分布をRosin-Rammlerプロットし、該プロットを近似した直線の傾きを求めることにより、ポリプロピレン粒子のn項が求められる。本発明においては、このようにして得られたn項を、固体触媒成分のn項と定義した。

【0039】なお、用いる触媒によっては、上述のバッチ重合で得られた重合体の粒径分布をRosin-Rammlerプロットした際に、直線近似が困難な場合がある。このような場合には、20重量%平均粒径 $D_{20}$ と、80重量%平均粒径 $D_{80}$ を与える点を結ぶ直線の傾きをもって、n項と定義する。

【0040】本発明で用いられる固体触媒成分のn項は5以上、好ましくは6以上、より好ましくは7以上、最も好ましくは8以上であることが必要である。n項が5

未満である場合には、ショートパス防止効果が低下するばかりでなく、 $n$ 項が大きい場合に比べて小粒径粒子の比率が増大するため、運転上のトラブルを起こしやすい。具体的には、分級システムにおける分級が不完全になるとともに、小粒径粒子の分離量が増え、プロセスに対する負荷が増大するといった問題が起こりやすい。さらに、小粒径粒子を多く含むスラリーが、元の重合槽に戻されるため、該重合槽への小粒径粒子の蓄積が起こって、重合槽の容積を実質的に低下させたり、長期連続運転が不可能になるといった不都合が起こりやすい。なお、小粒径粒子のなかでも、 $75\mu$ 未満のいわゆる微粉が多いと、さらに重大な問題が引き起こされる可能性が高まる。これは、大部分の微粉が、液力分級器から元の重合槽に戻されるため、バルク重合槽に微粉が蓄積し、閉塞などの運転トラブルを引き起こす危険性が増大するからである。

【0041】このようなトラブルを防止するためには、微粉生成量が極めて低いレベルであることが重要である。このために固体触媒成分に要求される特性としては、粒径分布がシャープであることに加えて、微粉生成量が極めて低いことが必要になる。これらの要求特性を可能にするひとつの手法が、マグネシウムアルコキサイド(a1)、チタンアルコキサイド(a2)、ケイ素アルコキサイド(a3)、および、必要に応じてアルコール化合物(a4)を反応させて得られる反応生成物(a\*)に、ハロゲン含有チタン化合物(b\*)を接触させ、加熱することによって得られる固体を含む固体触媒成分(A\*)、またはそれを予備重合工程に付したものを使用する方法である。ここで、「アルコール化合物」は、フェノール化合物およびシラノール化合物を包含するものである。こうした固体触媒成分の製法は、例えば、特開昭52-98706号、特開昭59-6204号、特開昭59-182806号、特開昭61-181807号、特開平1-54007号、特開平3-72503号、特開平4-89814号、特開平4-89815号各公報に示されているが、特に好ましいものは、次のようにして得られるものである。

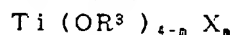
【0042】すなわち、マグネシウムアルコキサイド化合物(a1)として用いられるものは、一般式

$$\text{Mg}(\text{OR}^1)_n(\text{OR}^2)_{2-n}$$

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、アルキル基(炭素数1~18程度、なかんずく1~12程度が好ましい)、アリール基(フェニル基および低級アルキル( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ )置換フェニル基が好ましい)、またはアラルキル基(アリール部分はアリール基として示したものが、アルキル部分は炭素数1~8程度のものが好ましい)を示し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよい。 $n$ は、 $0 \leq n \leq 2$ を示す。)で表されるもの、例えば、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジ $n$ -ブトキシマグネシウム、ジフェノキシ

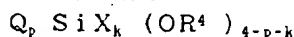
マグネシウム、ジベンジルオキシマグネシウム、エトキシフェノキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム、ジアリールオキシマグネシウム、アルキルオキシアリールオキシマグネシウムを挙げることができる。また、これらの化合物は複数用いることもできる。

【0043】チタンアルコキサイド化合物(a2)としては、一般式



(式中、 $\text{R}^3$ はアルキル基、アリール基またはアラルキル基(これらの基の一般的説明は、上記のマグネシウムアルコキサイドでの $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ のそれと同じである)を示す。また、 $\text{X}$ はハロゲン、例えば塩素を示す。 $m$ は、 $0 \leq m < 4$ を示す。)で表されるもの、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ $n$ -プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ $n$ -ブトキシチタンのようなアルコキシチタン、トリエトキシチタンクロライド、トリイソプロポキシチタンクロライド、トリ $n$ -ブトキシチタンクロライド、ジ $n$ -ブトキシチタンジクロライドのようなハロゲン含有アルコキシチタンを挙げることができる。また、これらの化合物は複数用いることもできる。

【0044】ケイ素のアルコキサイド化合物(a3)としては、一般式



(式中、 $\text{Q}$ および $\text{R}^4$ は、互いに同じか、もしくは異なっても良いアルキル基、アリール基またはアラルキル基(これらの基の一般的説明は、前記の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のそれと同じである)を示す。また、 $\text{X}$ は、ハロゲン、例えば塩素を示す。 $p$ および $k$ は、 $0 \leq p$ 、 $0 \leq k$ 、 $0 < p+k < 4$ なる数を示す。)で表されるもの、例えば、

(イ)メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ $n$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ $n$ -ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ $n$ -ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ $n$ -ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ $n$ -ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ $n$ -ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシランなどのアルキル基/アリール基含有アルコキシシランないしアリールオキシシラン、(ロ)メチルジメトキシクロロシラン、メチルジエトキシクロロシラン、メチルジ $n$ -ブトキシクロロシラン、メチルジフェノキシクロロシラン、フェニルジメトキシクロロシラン、フェニルジエトキシクロロシラン、フェニルジ $n$ -ブトキシクロロ



シラン、フェニルジフェノキシクロロシランなどのアルキル基／アリール基およびハロゲン含有アルコキシシランないしアリールオキシシランを挙げることができる。また、(ハ)テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランのような $\text{Si}(\text{OR}^4)_4$ 型アルコキシシランないしアリールオキシシラン、(ニ)トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリ-n-ブトキシクロロシラン、トリフェノキシクロロシランのような $\text{SiX}_k(\text{OR}^4)_{4-k}$ 型ハロゲン含有アルコキシシランないしハロゲン含有アリールオキシシランなども好適に使用することができる。なお、これらの化合物は各群内および群間で複数用いることもできる。

【0045】この好ましい方法で、必要に応じて使用するアルコール化合物(a4)は、フェノール化合物およびシラノール化合物を包含することは前記したところである。そのような化合物としては、一般式

$\text{R}^5\text{OH}$   
(式中、 $\text{R}^5$ は、アルキル基、アリール基、アラルキル基(これらの一般的説明は、前記の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のそれと同じであり、さらに、エーテル酸素および(または)水酸基を有していてもよい)、または一般式

$\text{R}^6_2\text{SiOH}$   
(式中、 $\text{R}^6$ は、アルキル基、アリール基、アラルキル基(これらの一般的説明は、前記の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のそれと同じであり、さらに、これらの基は、エーテル酸素および(または)水酸基を有していてもよい)で表されるもの、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノールなどのシラノール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノールなどのフェノール類を挙げることができる。また、これらの化合物は、各群内および(または)各群間で複数用いることもできる。

【0046】なお、これら(a1)～(a4)の化合物のいずれかがアリールオキシ基を含むものが好ましい。マグネシウム化合物(a1)、チタン化合物(a2)、ケイ素化合物(a3)、さらに必要に応じてアルコール化合物(a4)の接触生成物(a\*)を得る時の接触順序には、特に制限はない。必要に応じて、これらの成分を分割して添加することもできる。また、接触時に、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒を存在させることもできる。接触温度にも特に制限はないが、通常は10～250℃、好ましくは100～180℃である。接触時間も特に制限はないが、通常0.5～4時間程度である。

【0047】(a1)～(a4)の使用量をモル比で表すと、通常次の通りである。

(a1):(a2):(a3):(a4)=1:0.05～4:0.05～5:0～2

(a1)～(a4)の反応生成物(a\*)は、均一系であっても、不均一系であっても良い。すなわち、反応生成物(a\*)は、(a1)から(a4)各成分の組成比によって、液状物を得ることも可能であるが、本発明においては、(a1)～(a4)の化合物のいずれかがアリールオキシ基を含む場合に、(a\*)が固体状生成物を含むスラリー状となりやすく、このような場合、特に良好な結果が得られる。

【0048】本発明においては、好ましい実施形態は、この接触生成物(a\*)を、ハロゲン含有チタン化合物(b\*)と接触させる前に、あるいは接触させた後に、電子供与性化合物(c\*)を接触させることからなる。これらのうち、(a\*)とハロゲン含有チタン化合物(b\*)との接触前に、(a\*)と(c\*)を接触させる場合には、次のような方法が用いられる。

【0049】すなわち、上記のようにして得られる反応生成物(a\*)を、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒の存在下または不存在下において、電子供与性化合物(c\*)と接触させることからなる。接触方法については特に制限はないが、通常は、(a\*)に(c\*)を添加する方法で接触が行われる。接触温度についても特に制限はないが、通常は、-50℃～200℃、好ましくは、-40℃～50℃の範囲で行われる。

【0050】また、(c\*)の使用量についても特に制限はないが、通常の使用量を(a\*)中のマグネシウムに対するモル比で表すと次のようになる。

$\text{Mg}:(c^*)=1:0.01 \sim 2$

(c\*)として用いられる化合物としては、一般に含酸素化合物を挙げることができる。

【0051】含酸素化合物としては、一般に、エーテル類、ケトン類、エステル類、アルコキシシラン類を挙げることができる。

(イ)エーテル類としては、エーテル酸素と結合する炭化水素残基が合計炭素数2～18程度、好ましくは4～12程度のものであって、エーテル酸素をその内部に有するもの、例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、2,2,5,5-テトラメチルテトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、(ロ)ケトン類としては、ケトンカルボニル基と結合する炭化水素残基が合計炭素数2～18程度、好ましくは4～12程度のもの、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、アセトフェノンなどを、(ハ)エステル類としては、カルボン酸部分がアリールないしアラルキルカ

ルボン酸（アリール基ないしアリール部分はフェニルまたは低級（ $C_1 \sim C_4$  程度）アルキルおよび（または）低級（ $C_1 \sim C_4$  程度）アルコキシ置換フェニルが好ましく、アラルキル基のアルキル部分は、 $C_1 \sim C_6$  程度が好ましく、カルボキシル基は1～3個程度が好ましい）、または脂肪族カルボン酸（カルボキシル基（1～3個程度）以外の部分が炭素数1～20程度のエーテル酸素を含んでいても良い脂肪族炭化水素残基であるもの）であり、アルコール部分が炭素数1～20程度、好ましくは2～12程度のもの（上記のカルボン酸の対応ヒドロキシ置換誘導体の分子内エステルを包含する）、例えば、フェニル酢酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、メトキシ安息香酸メチル、メトキシ安息香酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチルセロソルブなどを、

(二) アルコキシシラン類としては、アルコキシ基（アリールオキシ基を包含するものとし、炭素数1～12程度、なかんずく1～4程度が好ましい）を少なくとも1個持ち、ケイ素原子の残りの原子価がアルキル基、アリール基またはアラルキル基（これらの一般的説明は、前記の $R^1 \sim R^4$  のそれと同じである）であるもの、例えば、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、 $t$ -ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、1-メチルシクロヘキシルトリメトキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、 $t$ -ブチルメチルジメトキシシラン、 $t$ -ブチルエチルジメトキシシラン、 $t$ -ブチル- $n$ -プロピルジメトキシシラン、 $t$ -ブチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、1-メチルシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルメチルジメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、 $t$ -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、 $t$ -メチルシクロヘキシルトリエトキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、 $t$ -ブチルメチルジエトキシシラン、 $t$ -ブチルエチルジエトキシシラン、 $t$ -ブチル-

$n$ -プロピルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、1-メチルシクロヘキシルメチルジエトキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルメチルジエトキシシランなどを挙げることができる。

【0052】これらのうち、好ましく用いられるのは、エステル類およびアルコキシシランであり、さらに好ましいのはエステル類である。エステル類の中でも、アリールカルボン酸エステル類がより好ましく用いられ、特に好ましいのはフタル酸エステル類であり、最も好ましいのはフタル酸ジエチルである。このようにして、(a $\cdot$ )成分と(c $\cdot$ )成分を接触させた後、該接触生成物を、ハロゲン含有チタン化合物(b $\cdot$ )と接触させ、次いで昇温して処理することによって、本発明で使用するのに好ましい固体触媒成分(A $\cdot$ )成分が得られる。

【0053】ここで用いるハロゲン含有チタン化合物(b $\cdot$ )としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ のようなチタン四ハロゲン化物、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_6H_5)Cl_3$ のようなハロゲン含有アルコキシチタン、ハロゲン含有アリールオキシチタンなどを挙げることができる。この場合のアルコキシ基およびアリールオキシ基のアルキルおよびアリール部分の一般的説明は、前記 $R^1 \sim R^4$  のそれと同じである。

【0054】該接触工程において、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トルエン、キシレンなどの不活性化炭化水素溶媒の使用は任意であるが、通常はトルエンのようなある程度高沸点の溶媒を用いる方が、製造工程上便利である。接触は、通常20℃以下の温度で行われる。好ましい接触温度は、-80～10℃、さらに好ましい接触温度は、-50～0℃である。接触温度をこのように低くすると、接触生成物が均一の液状となりやすく、この均一液状物を加熱昇温して固体を析出させることにより、特に粒子性状が良好な固体触媒成分を得ることができる。

【0055】一方、接触生成物(a $\cdot$ )とハロゲン含有チタン化合物(b $\cdot$ )との接触後で、かつ固体析出前に、電子供与性化合物(c $\cdot$ )を接触させる場合には、次のようにして行うことができる。(a $\cdot$ )成分と(b $\cdot$ )成分の接触は、先に述べた方法で行うことができる。すなわち、接触は、通常20℃以下の温度で、好ましくは-80～10℃、さらに好ましくは-50～0℃の範囲で行われる。接触温度をこのように低くすると、接触生成物が均一の液状となりやすいことは、すでに述べた通りである。また、該接触工程において、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トルエン、キシレンなどの不活性化炭化水素溶媒の使用は任意であるが、通常はトルエンのようなある程度高沸点の溶媒を用いる方が、製造工程上便利なことと同様である。

(b $\cdot$ )として用いることのできる化合物も、同様であ

る。

【0056】について、このようにして得られた接触生成物と(c\*)を、固体析出前に接触させる。温度が上がると固体が析出しやすくなるので、該接触は通常低温で、具体的には、20℃以下の温度で、好ましくは-80～10℃、さらに好ましくは-50～0℃の範囲で行われる。こうした手法で述べたように、(c\*)の接触を固体析出前に行うことにより、高い立体規則性の発現が可能になる。

【0057】(c\*)の接触方法にかかわらず、(b\*)の使用量に特に制限はないが、通常は(a\*)中のマグネシウムに対するモル比は、下記の範囲である。

Mg : (b\*) = 1 : 0.5～20

このようにして、(a\*)、(b\*)、(c\*)成分の接触を行うことによって、固体触媒成分を得ることが可能になるが、良好な粉体性状を得るためのひとつの手段として、昇温速度を制御する方法を挙げることができる。

【0058】すなわち、昇温速度は、通常50℃までは、平均2.0℃/min以下、なかんずく、1.0℃/min以下とすることが好ましい。昇温は必ずしも一様に行われる必要はなく、途中で一定温度となる工程においても冷却工程においてもよい。平均昇温速度をこのように小さくすることにより、かさ密度や粒径分布、微粉量の点ですぐれた粒子性状を有する触媒を得ることが可能になる。

【0059】昇温後の処理温度に特に制約はないが、通常は、110℃を越える温度で処理することによって(A\*)成分を得るのが良い。処理温度を、あまり高温にしすぎるとかえって活性低下などの好ましくない結果を生じるため、好ましい温度範囲は、110℃を越えて、170℃以下である。上記の処理1回に要する時間に制限はないが、通常は、0.5～12時間の範囲で行われる。また、(b\*)による処理は、複数回行ってもよい。なお、2回目以降の処理においては、昇温速度は任意に設定して良い。

【0060】上述の処理を施した後、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒で洗浄して、(A\*)成分のスラリーを得る。オレフィン重合触媒として高い性能を有する(A\*)成分を得るために好ましい組み合わせの一例を挙げると、次のようになる。

【0061】(a1) : Mg(OR)<sub>2</sub> (R : アルキル基またはアリール基)

(a2) : Ti(OR)<sub>4</sub> (R : アルキル基)

(a3) : RSi(OR)<sub>3</sub> (R : アリール基および/またはアルキル基) + Si(OR)<sub>4</sub> (R : アルキル基)

(c\*) : フタル酸ジエステル

(b\*) : TiCl<sub>4</sub>

かつ、(a1)～(a3)のいずれかがアリールオキシ基を有する。

【0062】該(A\*)成分は、固体触媒成分として、そのまま反応器に供給してオレフィン重合体を得ることも可能である。しかし、良好な粉体性状を得るためには、あらかじめ、(A\*)成分と、有機アルミニウム化合物(B\*)およびオレフィン(C\*)とを接触させることにより、すなわち予備重合処理を行うことにより、新たに固体触媒成分を形成させた方が好ましい。

【0063】ここで用いる(B\*)成分としては、本発明でのプロピレン系重合体を生成させるための重合触媒を構成する有機アルミニウム化合物として前記したものから、適当なものを選べばよい。具体的には、例えばトリアルキルアルミニウム、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、例えば、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキアルミニウムクロライド、ヒドリド含有有機アルミニウム化合物、例えば、ジエチルアルミニウムヒドリド、アルコキサイド含有有機アルミニウム化合物、例えば、ジメチルアルミニウムメトキサイド、ジエチルアルミニウムメトキサイド、ジエチルアルミニウムフェノキサイド、アルミノキサン、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンなどを挙げることができる。また、これらは複数用いてもよい。なお、(B\*)成分は、(B\*)成分中のアルミニウムと、(A\*)成分中のチタンとのモル比が、0.1～100となるように使用するのが普通である。

【0064】また、(C\*)成分として用いるオレフィンとしては、チーグラー触媒で重合可能な炭素-炭素二重結合を有するものを用いることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、スチレン、ジビニルベンゼンのようなα-オレフィン、2-ブテン、2-ペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセンのような内部オレフィンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。(C\*)の量は、(A\*)の量に対して0.1～1000倍であり、好ましくは0.5～300倍、より好ましくは0.5～50倍、特に好ましくは1～3倍である。このオレフィンの少なくとも一部は、(A\*) + (B\*)と接触して事実上重合し、(A\*)の0.1～1000倍の量の予備重合ポリマーとなる。

【0065】上記接触は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンのような不活性炭化水素溶媒中で好適に行うことができるが、実質的に溶媒の不存在下

に行うこともできる。除熱と触媒供給の観点からは、不活性化水素溶媒中で行うのが好ましい。(A\*)、

(B\*)、(C\*)各成分の接触方法は任意である。すなわち、同時に接触させてもよいし、各成分を順次接触させてもよい。さらに、複数回の接触を行ってもよい。接触温度は、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $0^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲で行われる。また接触は、回分式、連続式のいずれでもよい。さらに、該接触を、電子供与性化合物の存在下に行うこともできる。ここで用いられる電子供与性化合物は、先に液相重合槽に供給する電子供与体について説明した化合物の中から、適宜選択することができる。

#### 【0066】重合体の分級

本発明においては、ショートパスを抑制するために、沈降液力分級器と濃縮器からなる分級システムが使用される。システムの構成としては、ショートパスを抑制するという目的が達成されるものであれば、特に制限はない。ここで、液力分級器とは、バルク重合槽から抜き出したスラリーを、装置内部において分級用媒体（好ましくは、濃縮器により得られた低濃度スラリーの上澄み液（詳細後記））と向流接触させることによって、重合体粒子を粒径によって分離する装置のことである。この液力分級器においては、分級器に供給された重合体粒子のうち、大粒径粒子は分級器内を向流液に逆らって沈降する確率が高く、このようにして沈降した大粒径粒子を多く含むスラリーは、分級器胴部の抜き出し口より抜き出され、後述の脱ガス工程へと送られる。一方、小粒径粒子は、上記向流液に同伴して上昇する確率が高い。かくして小粒径粒子を多く含むスラリーは、分級器上部から抜き出され、粒径による分離が行われることになる。このようにして得られた小粒径粒子を多く含むスラリーは、元の重合槽に戻され、引き続き重合を継続するため、触媒の原単位向上が可能となる。

【0067】本発明においては、液力分級器は、スラリーの濃縮器と組み合わせて使用されることが望ましい。この場合、濃縮器としては、液体サイクロン、遠心分離器、濾過器などが用いられるが、連続運転の場合、液体サイクロンが操作性に優れ、装置も小型かつ安価で、設置面積も少なくすむことから、好適に用いられる。液体サイクロンの操作条件を適切に選ぶと、粒子をほとんど含まない上澄液と濃厚スラリーとに分離することが可能である。このようにして得られた重合体粒子をほとんど含まない上澄液を分級器の向流液として使用すれば、プロセスで使用する液量の低減が可能となり、プロセスに対する負荷を下げることで有利である。

【0068】液相重合槽から抜き出したスラリーを、濃縮器に先に供給するか、沈降液力分級器に先に供給するかについては任意であるが、沈降液力分級器に先に供給する方が有利である。これは、単位時間あたりに沈降液力分級器に供給するスラリー量を等しくした場合、先に

沈降液力分級器に供給した方が、スラリー供給ポンプの流量を小さくできるためである。さらに、圧力損失も小さいので、スラリー供給ポンプの小型化が可能となる点や、濃縮器から得られた上澄液の流量操作領域を大きく取れる点も有利である。このようにして、液相重合槽から得られた重合体のうち、沈降液力分級器下部より抜き出された比較的大きな粒径を有する粒子を多く含む粒子群が、脱ガス工程へと送られる。

#### 【0069】重合体と液体プロピレンの分離

上述の粒子群は、重合体と液体プロピレンを主成分とする液体からなるスラリーとして得られる。以下、簡単のため、液体プロピレンを主成分とする液体を、単に液体プロピレンと記す。重合体を製品として取り出すためには、これを液体プロピレンから分離する必要がある。本発明においては、脱ガスシステムで液体プロピレンを気化させることによって、この分離が可能となる。脱ガスシステムに特に制限はないが、二重管式熱交換器と流動フラッシュ槽から構成されるシステムが好適に使用される。

【0070】本発明においては、重合体と液体プロピレンからなるスラリーは、液力分級器下部より得られる。液力分級器下部においては、大粒径粒子が沈降して濃縮されるため、バルク重合槽から直接抜き出すよりも、高濃度のスラリーになっている。このため、脱ガス負荷、ひいてはプロピレンならびにモノマーの回収負荷の低減が可能になっている。

#### 【0071】

【実施例】以下の実施例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明は、その要旨を逸脱しない限り、これによって限定されるものではない。

（物性の測定）本発明において、立体規則性の尺度としてのキシレン不溶成分量（ $\text{I I}_{0. \text{XYL}}$ ）は、次の方法により測定した。ポリプロピレン粉末試料約1gをナス型プラスチック中に精秤し、これに200mLのキシレンを加え、加熱沸騰させ完全に溶解した。その後、これを25℃の水浴中で急冷し、析出した固体部分を濾過し、濾液のうち50mLを白金皿中で蒸発乾固、さらに減圧乾燥して重量を秤量した。 $\text{I I}_{0. \text{XYL}}$ は、ポリプロピレン粉末試料中のキシレン不溶成分量として算出した。

【0072】かさ密度（ $\rho_B$ ）は、JIS-K-6721にしたがって測定した。重合体の粒度分布は、三田村理研社の標準ふるいを用いて測定し、Rosin-Rammlerプロットの傾きをn項として、粒度分布の尺度とした。なお、バッチ重合で得た重合体に関するn項を、固体触媒成分のn項として定義したことは、先に述べた通りである。また、 $106\mu$ 未満の画分は、微粉として重量％で表した。

【0073】MFRは、JIS-K-6758に準拠して測定した。ポリプロピレン重合体中のTi含量は、該ポリプロピレンの厚さ100 $\mu$ のアレス・シートを作成

し、蛍光X線分析にて定量した。なお、以下の実施例において、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Buはn-ブチル基を、Phはフェニル基を表す。

#### 【0074】実施例1

##### (1) 固体触媒成分(A)の製造

バキューム・スターラ、温度計を備えた3L-丸底四つ口フラスコに、 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ : 2.058molを仕込み、ついで $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Mg}=0.60$ (モル比)になるように仕込み、300rpmで攪拌しながら昇温した。

【0075】150℃で1.5時間反応させた後、120℃に降温して、 $\text{MeSi}(\text{OPh})_3$ のトルエン溶液を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{MeSi}(\text{OPh})_3/\text{Mg}=0.67$ (モル比)になるように添加した。添加終了後、同温度で1時間反応させた。反応終了後、室温に降温した後、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg}=0.05$ (モル比)になるように添加し、接触生成物( $\text{a}^*$ )のスラリーを得た。

【0076】ここで得られたスラリーの全量を、冷却・加熱用ジャケットを備えた誘導攪拌式10L-オートクレープに移送した後、 $[\text{Mg}]=0.60\text{mol/L}$ ・トルエンになるように、トルエンで希釈した。このスラリーを、300rpmで攪拌しながら、-10℃に冷却し、フタル酸ジエチルを、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、フタル酸ジエチル/ $\text{Mg}=0.10$ (モル比)になるように添加した。引き続き、 $\text{TiCl}_4$ を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{TiCl}_4/\text{Mg}=4.0$ (モル比)になるように、1.2時間かけて滴下し、均一溶液を得た。この時、液の粘度が上昇してゲル状になるという現象は、起こらなかった。

【0077】得られた均一溶液を0.5℃/minで15℃まで昇温し、同温度で1時間保持した。ついで、再び0.5℃/minで50℃まで昇温し、50℃で1時間保持した。さらに、1.0℃/minで117℃まで昇温し、同温度で1時間処理を行った。

【0078】処理終了後、加熱・攪拌を停止し、上澄み液を除去した後、トルエンで、残液率=1/55となるように洗浄し、固体スラリーを得た。次に、得られた固体スラリーのトルエン量を、 $\text{TiCl}_4$ 濃度=2.0mol/L・トルエンとなるように調整し、室温で $\text{TiCl}_4$ を、はじめに仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{TiCl}_4/\text{Mg}=5.0$ (モル比)となるように添加した。このスラリーを、300rpmで攪拌しながら昇温し、117℃で、1時間反応を行った。

【0079】反応終了後、加熱・攪拌を停止し、上澄み

液を除去した後、トルエンで、残液率=1/150となるように洗浄し、( $\text{A}^*$ )のトルエン・スラリーを得た。ここで得られた固体スラリーの全量を、内径660mm、直胴部770mmの三方後退翼を有する反応槽に移送し、n-ヘキサンで希釈して、( $\text{A}^*$ )の濃度として3g/Lとなるようにした。このスラリーを300rpmで攪拌しながら、25℃で、トリエチルアルミニウムを、トリエチルアルミニウム/( $\text{A}^*$ )=3.44mmol/gとなるように添加し、さらに、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシランを、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン/( $\text{A}^*$ )=1.44mmol/gとなるように添加した。添加終了後、引き続き攪拌しながら、25℃で30分間保持した。

【0080】次いで、プロピレンガスを液相に、72分かけて定速フィードした。プロピレンガスのフィードを停止した後、沈降洗浄法にて、n-ヘキサンで洗浄を行い、残液率=1/12として、固体触媒成分(A)のスラリーを得た。得られた固体触媒成分(A)は、( $\text{A}^*$ )成分1gあたり、2.7gのプロピレン重合体を含有していた。

##### 【0081】(2) 粒径分布の測定

誘導攪拌式2L-オートクレープに、室温、窒素気流下で、トリエチルアルミニウム2.7mmolと、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン0.05mmolを仕込んだ。ついで、液体プロピレン750gを仕込んだ後、水素を、70℃における気相の水素濃度で、1.0mol%になるように加えた。

【0082】攪拌しながら70℃に昇温し、70℃になった時点で、実施例1(1)で得られた固体触媒成分を、( $\text{A}^*$ )成分として10.6mg添加して重合を開始した。70℃で1時間重合を行った後、余剰のプロピレンをバージして重合を停止した。得られたプロピレン重合体は、478gであった。重合活性 $K=1500\text{g/g}\cdot\text{Hr}\cdot\text{atm}$ 、 $\text{II}_{\text{LYL}}=98.9\%$ 、 $\rho_B=0.49\text{g/cc}$ 、 $n=11.2$ であった。また、74μ以下の微粉はなかった。なお、重合活性Kは、1時間あたり、モノマー圧力1atmあたり、( $\text{A}^*$ )1gあたりの重合体収量(g)で定義する。

##### 【0083】(3) プロピレン単独重合体の製造

図2に示されるプロセスのように、内容積1.7m<sup>3</sup>の攪拌装置付き液相重合槽1および1.9m<sup>3</sup>の攪拌式気相重合槽8の間に、濃縮器3(液体サイクロン)と沈降液力分級器4からなる分級システム、および二重管式熱交換器5と流動フラッシュ槽6からなる脱ガスシステムを組み込んだプロセスにより、プロピレン重合体の連続製造を実施した。

【0084】液相重合槽1には、液化プロピレンを115kg/Hrでフィードし、水素を、気相の水素組成が10mol%となるようにフィードした。また、トリエチルアルミニウムを48.5g/Hrで、t-ブチル-

n-プロピルジメトキシシランを1.5g/Hrでフィードした。さらに、実施例1(1)で得られた固体触媒成分を、(A')成分として0.64g/Hrでフィードした。

【0085】重合温度は70℃、圧力は全圧32kgf/cm<sup>2</sup>、プロピレン分圧は28kgf/cm<sup>2</sup>であり、重合槽内の液量が1m<sup>3</sup>となるように調節した。この重合槽で重合したスラリーは、スラリー濃度約15重量%であり、スラリーポンプ2を用いて、濃縮器3に、約12m<sup>3</sup>/Hrの体積流量でフィードした。濃縮器3上部からは、固体粒子のほとんど存在しない上澄液を取り出し、これを液力分級器4の下部より、線速が4.0cm/secとなるようにフィードした。なお、流量は、約2m<sup>3</sup>/Hrであった。一方、濃縮器3下部から抜き出した高温のスラリーは、そのまま液力分級器4の上部に約10m<sup>3</sup>/Hrでフィードし、前述の上澄液と向流接触させた。

【0086】液力分級器4上部より抜き出されたスラリーは、微粒子が含まれているため、元のプロピレン重合槽1に循環させ、分級器4下部からは、大粒径粒子を多く含むスラリーを抜き出した。該スラリーのスラリー濃度は、約30重量%であった。また、該スラリーの抽出レートは、該スラリーに含まれるポリプロピレン粒子として、40kg/Hrとなるように調節した。

【0087】液力分級器4下部より抜き出されたポリプロピレンの、液相重合槽1および循環ラインにおける平均滞留時間は1.8時間であり、平均粒径Dp50は515μ、平均CEは63000g/g、Kは1240g/g·Hr·atmであった。なお、このCEの値は、該ポリプロピレン粒子のTi含量を測定することによって得られたCEの値と良好な一致を示した。また、得られたポリプロピレン粒子中に、74μ以下の微粉はなく、180μ未満の粒子の比率は0.4重量%であった。

【0088】一方、液相重合槽に存在するポリプロピレン粒子の平均CEを求めるために、スラリーポンプ2の吸入側よりスラリーをサンプリングし、プロピレンをバージして、ポリプロピレン粉末を得た。得られた粒子中のTi含量から平均CEを求めたところ、43000g/gであった。なお、平均粒径は455μであった。

【0089】前述の液力分級器4下部より抜き出されたスラリーは、向流の二重管式熱交換器5を経て、流動フラッシュ槽6にフィードされた。脱ガスされたプロピレン量は、75kg/Hrであった(後述の下部よりフィードされたプロピレンを含まない値)。なお、流動フラッシュ槽6においては、下部より加熱したプロピレンガスをフィードしながら、槽内温度を70℃に維持した。ここで得られた固体状ポリプロピレン粒子を、製品として取り出した。製品を分析したところ、MFR=53.1g/10min、かさ密度=0.48g/cc、II

oxyl=98.7%であった。

#### 【0090】比較例1

##### (1) プロピレン単独重合体の製造

図3に示すように、図2に示したプロセスから、濃縮器3と沈降液力分級器4からなる分級システムを除いたプロセスを使用した以外は、実施例1(3)と同様にして、プロピレン単独重合体の連続製造を実施した。ただし、生産レートと滞留時間を合わせるために、液体プロピレン供給量を、267kg/Hrに変更した。

【0091】分級システムを除いたため、液相重合槽1に存在するプロピレン重合体の平均CEと、製品として流動フラッシュ槽6から取り出されたプロピレン重合体の平均CEは、44100g/gで等しくなった。また、74μ以下の微粉が1.0重量%、180μ未満の粒子が5.2重量%含まれていた。流動フラッシュ槽6で脱ガスされたプロピレン量は、227kg/Hrであった。製品を分析したところ、MFR=45.8g/10min、かさ密度=0.47g/cc、II<sub>oxyl</sub>=98.6%であった。

#### 【0092】比較例2

##### (1) 固体触媒成分(A)の製造

フタル酸ジエチルの仕込み量を、フタル酸ジエチル/Mg=0.20(モル比)になるようにし、かつ、-10℃から117℃までの昇温を、2.5℃/minで行った以外は、実施例1(1)と同様にして、固体触媒成分の製造を行った。

##### 【0093】(2) 粒径分布の測定

比較例2(1)で得られた固体触媒成分を用いた以外は、実施例1(2)と同様の操作を行った。得られたプロピレン重合体は、223gであった。重合活性K=700g/g·Hr·atm、II<sub>oxyl</sub>=98.4%、ρ<sub>B</sub>=0.45g/cc、n=3.9であった。また、74μ以下の微粉は0.2重量%であった。

##### 【0094】(3) プロピレン単独重合体の製造

固体触媒成分として、比較例2(1)で製造したものを、用いた以外は、実施例1(3)と同様の操作を行った。製品を分析したところ、MFR=55.2g/10min、かさ密度=0.45g/cc、II<sub>oxyl</sub>=98.3%であった。なお、液相重合槽1に、250μ未満の小粒径粒子の経時的な蓄積が発生し、連続運転は不可能になった。

#### 【0095】実施例2

##### (1) 固体触媒成分(A)の製造

加熱・冷却用のジャケット、攪拌装置、バッフルを備えた100Lオートクレーブに、Mg(OEt)<sub>2</sub>:20molを仕込み、ついでTi(OBu)<sub>4</sub>を、仕込んだMg(OEt)<sub>2</sub>中のマグネシウムに対して、Ti(OBu)<sub>4</sub>/Mg=0.60(モル比)になるように仕込み、165rpmで攪拌しながら昇温した。

【0096】140℃で3.0時間反応させた後、12

0℃に降温して、 $\text{MeSi}(\text{OPh})_3$ のトルエン溶液を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{MeSi}(\text{OPh})_3/\text{Mg}=0.67$ (モル比)になるように添加した。添加終了後、130℃で2時間反応させた。反応終了後、25℃に降温し、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg}=0.05$ (モル比)になるように添加し、接触生成物( $a^*$ )のスラリーを得た。

【0097】次に、 $[\text{Mg}]=0.555\text{mol/L}$ ・トルエンになるように、トルエンで希釈した後、200rpmで攪拌しながら、-10℃に冷却し、フタル酸ジエチルを、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、フタル酸ジエチル/ $\text{Mg}=0.10$ (モル比)になるように添加した。引き続き、 $\text{TiCl}_4$ を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{TiCl}_4/\text{Mg}=4.0$ (モル比)になるように、2時間かけて滴下し、均一溶液を得た。この時、液の粘度が上昇してゲル状になるという現象は、起こらなかった。

【0098】以下、 $t$ -ブチル- $n$ -プロピルジメトキシシランの代わりに、 $t$ -ブチルエチルジメトキシシランを用いた以外は、実施例1(1)と同様の操作を行い、( $A^*$ )のトルエン・スラリーを得、さらに、固体触媒成分( $A$ )のスラリーを得た。得られた固体触媒成分( $A$ )は、( $A^*$ )成分1gあたり、2.8gのプロピレン重合体を含有していた。

【0099】(2)粒径分布の測定  
誘導攪拌式2Lオートクレープに、室温、窒素気流下で、トリエチルアルミニウム2.7mmolと、 $t$ -ブチルエチルジメトキシシラン0.05mmolを仕込んだ。ついで、液体プロピレン750gを仕込んだ後、水を、70℃における気相の水素濃度で、7.0mol%になるように加えた。

【0100】攪拌しながら70℃に昇温し、70℃になった時点で、実施例2(1)で得られた固体触媒成分を、( $A^*$ )成分として12.0mg添加して重合を開始した。70℃で1時間重合を行った後、余剰のプロピレンをバージして重合を停止した。プロピレン重合体の収量は、466gであった。重合活性 $K=1290\text{g/g}\cdot\text{Hr}\cdot\text{atm}$ 、 $\text{II}_{\text{OXYL}}=99.2\%$ 、 $\rho_B=0.46\text{g/cc}$ 、 $n=8.7$ であった。また、74 $\mu$ 以下の微粉はなかった。

【0101】(3)プロピレン単独重合体の製造  
図4に示されるプロセスにより、プロピレン重合体の連続製造を実施した。液相重合槽1における操作条件として、実施例2(1)で得られた固体触媒成分を、( $A^*$ )成分として0.66g/Hrで、トリエチルアルミニウムを31.2g/Hrで、 $t$ -ブチル- $n$ -プロピルジメトキシシランの代わりに、 $t$ -ブチルエチル

ジメトキシシランを1.3g/Hrでフィードしたこと、重合スラリーを先ず液力分級器4にフィードし、分画された小粒径を多く含むスラリーを濃縮器3に導入したこと以外は、実施例1(3)と同様の操作を行った。なお、液力分級器4の上部にフィードするスラリーの流量は、約10m<sup>3</sup>/Hrとした。したがって、スラリーポンプの流量は10m<sup>3</sup>/Hrとなった。また、液力分級器4の下部よりフィードする濃縮器3(サイクロン)からの上澄液の線速は5.4cm/sec、流量は約2m<sup>3</sup>/Hrとなるようにした。

【0102】液力分級器4下部より抜き出されたポリプロピレンの、液相重合槽1における平均滞留時間は2.0時間であり、平均粒径 $D_p50$ は490 $\mu$ 、平均CEは60000g/g、 $K$ は1100g/g $\cdot$ Hr $\cdot$ atmであった。なお、このCEの値は、該ポリプロピレン粒子のTi含量を測定することによって得られたCEの値と良好な一致を示した。また、該ポリプロピレン粒子中には、74 $\mu$ 以下の微粉はなく、180 $\mu$ 未満の粒子は、0.2重量%であった。

【0103】一方、バルク重合槽に存在するポリプロピレン粒子の平均CEを、実施例1(3)と同様にして求めたところ、46900g/gであった。なお、平均粒径は450 $\mu$ であった。製品を分析したところ、 $\text{MFR}=63.4\text{g}/10\text{min}$ 、かさ密度=0.50g/cc、 $\text{II}_{\text{OXYL}}=98.9\%$ であった。

#### 【0104】比較例3

##### (1)プロピレン単独重合体の製造

液力分級器と濃縮器からなる分級システムの代わりに、サイクロンからなる分級システムを用いた以外は、実施例2と同様にしてプロピレン単独重合体の連続製造を実施した。

【0105】サイクロン下部より抜き出されたポリプロピレンの、液相重合槽1における平均滞留時間は2.0時間であり、平均粒径 $D_p50$ は480 $\mu$ 、平均CEは57000g/g、 $K$ は1020g/g $\cdot$ Hr $\cdot$ atmであった。なお、このCEの値は、該ポリプロピレン粒子のTi含量を測定することによって得られたCEの値と良好な一致を示した。また、該ポリプロピレン粒子中には、74 $\mu$ 以下の微粉が1.0重量%、180 $\mu$ 未満の粒子は、3.5重量%含まれていた。

【0106】一方、第1段階に存在するポリプロピレン粒子の平均CEを、実施例1(3)と同様にして求めたところ、43000g/gであった。なお、平均粒径は430 $\mu$ であった。製品を分析したところ、 $\text{MFR}=60.2\text{g}/10\text{min}$ 、かさ密度=0.50g/cc、 $\text{II}_{\text{OXYL}}=98.8\%$ であった。

#### 【0107】実施例3

(1)プロピレン・エチレン・ランダム共重合体の製造  
図2に示されるプロセスにより、プロピレン・エチレン・ランダム共重合体の連続製造を実施した。液相重合槽

1には、液化プロピレンを115kg/Hrでフィードし、水素を、気相の水素組成が13mol%となるようにフィードした。さらに、エチレンを、気相のエチレン組成が2.0mol%となるようにフィードした。また、トリエチルアルミニウムを18.7g/Hrで、トープチルエチルジメトキシシランを1.3g/Hrでフィードした。さらに、実施例2(1)で得られた固体触媒成分を、(A')成分として0.32g/Hrでフィードした。

【0108】重合温度は70℃、圧力は全圧34kgf/cm<sup>2</sup>、プロピレン分圧は28kgf/cm<sup>2</sup>であり、重合槽内の液量が1m<sup>3</sup>となるように調節した。この重合槽で重合したスラリーは、スラリー濃度約15重量%であり、スラリーポンプ2を用いて、濃縮器3に、約12m<sup>3</sup>/Hrの体積流量でフィードした。濃縮器3上部からは、固体粒子のほとんど存在しない上澄液を取り出し、これを液力分級器4の下部より、線速が5.6cm/secとなるようにフィードした。なお、流量は、約3m<sup>3</sup>/Hrであった。一方、濃縮器3下部から抜き出した高濃度のスラリーは、そのまま液力分級器4の上部に約9m<sup>3</sup>/Hrでフィードし、前述の上澄液と向流接触させた。

【0109】液力分級器4上部より抜き出されたスラリーは、微粒子が含まれているため、元のプロピレン重合槽1に循環させ、分級器4下部からは、大粒径粒子を多く含むスラリーを抜き出した。該スラリーのスラリー濃度は、約40重量%であった。また、該スラリーの抜出しレートは、該スラリーに含まれるポリプロピレン粒子として、40kg/Hrとなるように調節した。

【0110】液力分級器4下部より抜き出されたポリプロピレンの、プロピレン重合槽1および循環ラインにおける平均滞留時間は1.8時間であり、平均粒径Dp50は620μ、平均CEは120000g/g、Kは2140g/g·Hr·atmであった。なお、このCEの値は、該ポリプロピレン粒子のTi含量を測定することによって得られたCEの値と良好な一致を示した。また、得られたポリプロピレン粒子中に、74μ以下の微粉はなく、180μ未満の粒子の比率は0.1重量%であった。

【0111】一方、液相重合槽に存在するポリプロピレ

ン粒子の平均CEを求めるために、スラリーポンプ2の吸入側よりスラリーをサンプリングし、プロピレンをバージして、ポリプロピレン粉末を得た。得られた粒子中のTi含量から平均CEを求めたところ、85000g/gであった。なお、平均粒径は550μであった。

【0112】先述の液力分級器4下部より抜き出されたスラリーは、後流の二重管式熱交換器5を経て、流動フラッシュ槽6にフィードされた。脱ガスされたプロピレンおよび少量のエチレン量は、75kg/Hrであった(後述の下部よりフィードされたプロピレンを含まない値)。なお、流動フラッシュ槽6においては、下部より加熱したプロピレンガスをフィードしながら、槽内温度を70℃に維持した。ここで得られた固体状ポリプロピレン粒子を、製品として取り出した。製品を分析したところ、MFR=23.4g/10min、かさ密度=0.47g/cc、エチレン含量=2.4重量%、I<sub>11</sub>oxyl=96.0%であった。

【0113】

【発明の効果】本発明の方法によれば、プロピレン単重合体ならびにプロピレン系ランダム共重合体を低コストで、かつ安定的に連続製造できる。したがって、本発明は工業的価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート

【図2】実施例1で使用した装置のフローダイアグラム

【図3】比較例1で使用した装置のフローダイアグラム

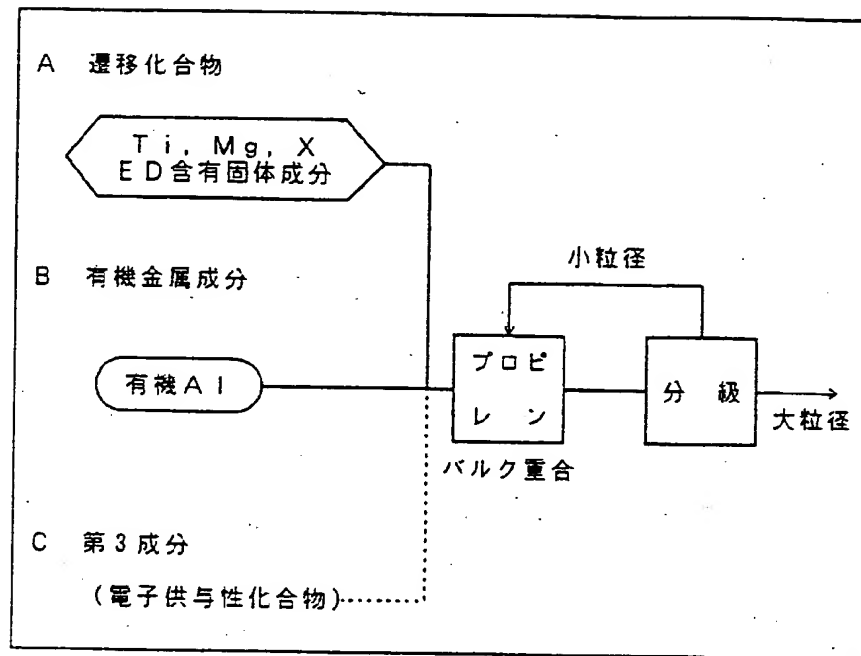
【図4】実施例2で使用した装置のフローダイアグラム

【符号の説明】

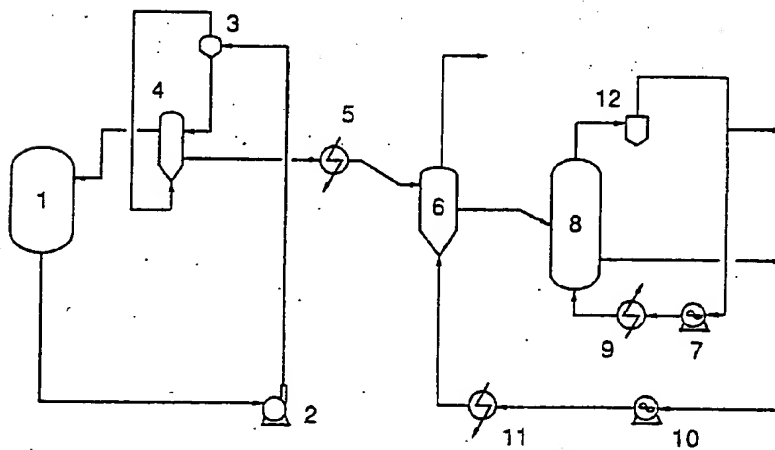
- 1 プロピレン重合槽
- 2 スラリーポンプ
- 3 濃縮器
- 4 液力分級器
- 5 二重管式熱交換器
- 6 流動フラッシュ槽
- 7 ガスブローア
- 8 気相重合槽
- 9 循環ガスクーラー
- 10 ガスブローア
- 11 熱交換器
- 12 サイクロン



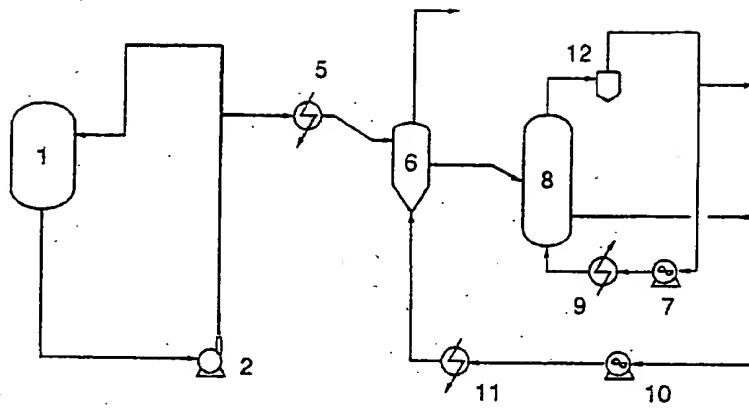
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

